

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07F 7/08



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01104385.7

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1186347C

[22] 申请日 2001.3.1 [21] 申请号 01104385.7
[30] 优先权
[32] 2000. 3. 1 [33] DE [31] 10009790.1
[71] 专利权人 德古萨股份公司
地址 联邦德国杜塞尔多夫市
[72] 发明人 鲁道夫·米歇尔 约尔格·穆森伯格
维尔纳·威尔
格尔德·雷哈德·泽祖尔卡
审查员 李跃然

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 过晓东

权利要求书 2 页 说明书 28 页

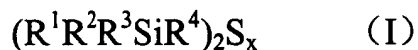
[54] 发明名称 制备有机甲硅烷基烷基多硫烷的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过有机甲硅烷基烷基卤化物与无水或实际上无水的离子型硫化物及元素硫反应来制备有机甲硅烷基烷基多硫烷的方法，其中元素硫和有机甲硅烷基烷基卤化物悬浮在极性有机溶剂中，然后在该悬浮液中添加所述硫化物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、制备以下通式 (I) 的有机甲硅烷基烷基多硫烷的方法：

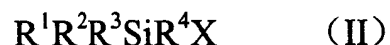


其中 R^1 、 R^2 、 R^3 可相同或不同，代表支链或直链烷基和/或烷氧基，其链长为 1—8 个碳原子， R^1 、 R^2 、 R^3 中至少一个为烷氧基，

R^4 代表链长为 1—8 个碳原子的二价亚烷基，或者 $-(CH_2)_n-C_6H_4-(CH_2)_n-$ ，其中 $n=1-4$ ，

x 为 2—6，

该方法是使以下通式 (II) 的有机甲硅烷基烷基卤化物与通式 (III) 之无水或者实际上无水的离子型硫化物及元素硫反应，



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 与上述定义相同，而

X 为氯、溴或碘，



其中 M^+ 代表碱金属阳离子，

该方法的特征在于,元素硫和有机甲硅烷基烷基卤化物放入极性有机溶剂中,然后在该悬浮液中添加最多包含 10 wt% 的水的离子型硫化物。

2、如权利要求 1 所述的制备有机甲硅烷基烷基多硫烷的方法,其特征在于,使用具有 1—8 个碳原子的直链或支链醇作为有机溶剂。

制备有机甲硅烷基烷基多硫烷的方法

本发明涉及制备有机甲硅烷基烷基多硫烷的方法。

已知有机甲硅烷基烷基多硫烷如二—(3—三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷(DE 2 141 159)和二—(3—乙氧基甲硅烷基丙基)二硫烷可在填充有氧化物的橡胶混合物中用作硅烷偶联剂或增强添加剂。该橡胶混合物特别是用于工业橡胶制品和汽车轮胎的部件,尤其是胎面(DE 2 141 159、DE 2 212 239、US 3 978 103、US4 048 206)。

在文献中已描述了各种制备有机甲硅烷基烷基多硫烷的方法。在此方面,使用工业上容易得到的有机甲硅烷基烷基卤化物的方法是最经济和最简单的。这些有机甲硅烷基烷基卤化物与离子型多硫化物反应,其中两个分子的卤化物官能团通过亲核取代反应被多硫烷单元置换,并由此相互连接。

在该方法中,亲核多硫化物的制备是最困难的。当然,根据本领域技术人员已知的方法,通过硫与水合碱金属硫化物、水合碱金属硫氢化物或者苛性钠的反应,可以相对容易地在含水相中制得离子型多硫化物,所得的碱金属多硫化物水溶液然后可以与有机甲硅烷基烷基卤化物在相转移催化剂系统中反应,形成类似的多硫烷(EP 694552、EP 794186、EP839816)。但是,该已知方法的缺陷是,烷氧基硅烷起始物大部分由于水解和缩合作用被转化为无效的固体聚硅氧烷。根据该已知方法制得

的有机硅烷多硫化物还具有不能令人满意的储存稳定性的特征。

这些缺陷可通过用无水或者实际上无水的起始物在有机溶液中进行处理来避免。US 5399739 和 EP 705838 公开了如下方法：通过醇盐与硫化氢反应制得的离子型多硫化物再与硫和相应的有机甲硅烷基烷基卤化物反应。这些方法的缺陷是，在无水硫化物的制备过程中使用了硫化氢气体和醇盐，前者在安全和毒理学方面都有问题，而后者在储存时非常不稳定。

制备无水或者实际上无水的硫化物的更好的技术方案是干燥可市售大量得到的碱金属硫化物、主要是水合硫化钠。JP 7228588 公开了一种在共沸和真空加热下进行干燥的方法，如此制得的无水或者实际上无水的硫化物然后与硫反应，形成碱金属多硫化物。这些多硫化物再与有机甲硅烷基烷基卤化物反应，形成相应的多硫烷。

EP 795558 也公开了一种类似的方法，其中涉及碱金属硫化物的共沸干燥的其他方法。

但是，这些方法的缺陷是，首先必须在预反应步骤中由碱金属硫化物和硫制备多硫化物，然后才可通过与有机甲硅烷基烷基卤化物的反应转化为所希望的多硫烷。

在 DE 19651849 中描述了一种方法，其中在干燥期间已进行多硫化物的制备。因此，涉及多硫化物制备的工艺步骤可避免，而且节省了成本，可显著提高该方法的经济性。

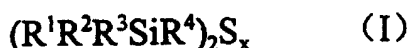
DE 19734295 和 EP 949263 中描述了类似地由无水或者实际上无水的离子型硫化物制备有机甲硅烷基烷基多硫烷的其他方法，而且这些方

法可避免预先制备多硫化物的步骤。

上述方法存在一个共同的特征，即、无水多硫化物与极性有机溶剂混合，然后将有机甲硅烷基烷基卤化物添加至该溶液/悬浮液中。但是，按此等方法会形成高度染色而且经常有令人不愉快的气味产品。

本发明的目的是提供一种制备有机硅烷多硫化物的方法，所得的有机硅烷多硫化物仅略被染色，而且仅有轻微的令人不愉快的气味。

因此，本发明提供制备以下通式 (I) 的有机甲硅烷基烷基多硫烷的方法：

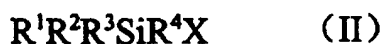


其中 R^1 、 R^2 、 R^3 可相同或不同，代表链长为 1—8 个碳原子的支链或直链烷基和/或烷氧基，优选链长为 1—3 个碳原子，或者代表芳基，特别是苯基、甲苯基、苄基，其中存在至少一个烷氧基，

R^4 代表链长为 1—8 个碳原子的二价亚烷基，优选链长为 1—5 个碳原子，特别优选亚甲基、亚乙基、亚异丙基、亚正丙基、亚异丁基、亚正丁基、亚正戊基、2—甲基亚丁基、3—甲基亚丁基、1，3—二甲基亚丙基、和 2，3—二甲基亚丙基，或者代表 $-(CH_2)_n-C_6H_4-(CH_2)_n-$ ，其中 $n=1-4$ ，

x 是大于 1 的数，优选在 2—6 之间，

该方法是使以下通式 (II) 的有机甲硅烷基烷基卤化物与通式 (III) 之无水或者实际上无水的离子型硫化物及元素硫反应，



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 与上述定义相同，而

X 为氯、溴或碘，



其中 M^+ 代表碱金属阳离子，优选为钠或钾阳离子，铵离子，碱土金属阳离子或锌离子，

该方法的特征在于，元素硫和有机甲硅烷基烷基卤化物放入极性有机溶剂中，然后在该悬浮液中添加无水或者实际上无水的离子型硫化物。

反应后，有机甲硅烷基烷基多硫烷可通过过滤沉淀出的卤化物和蒸馏除去溶剂来分离。

由于有机甲硅烷基烷基卤化物 (II) 易于发生水解，离子型硫化物 (III) 必须是无水或者实际上无水的。实际上无水的离子型硫化物 (III) 应理解为根据式 (III) 的化合物含有最多 10 wt%、优选 0—5 wt%、并特别优选 0—2 wt% 的水。实际上无水的离子型硫化物 (III) 可用如下所述的各种方法来制备：

碱金属醇盐与硫化氢的反应 (EP 0 705 838)；

氨气与硫化氢的反应 (DE 26 48 241)；

干燥水合碱金属硫化物 (DE 196 10 281、JP 7 228 588 和 DE 196 51

849)。

在此方面，是否共沸干燥或者真空加热干燥水合碱金属硫化物并不是重要的。优选的是，根据 DE 196 51 849 中所述的方法来制备所需要的离子型硫化物。可以经研磨的粉末以及小颗粒的形式使用离子型硫化物 (III)，这不会对反应产率有任何影响，例如可以是市售得到的小颗粒形式的水合碱金属硫化物。

反应所需的离子型硫化物 (III) 的量可一次性或者分批添加在由溶剂、有机甲硅烷基烷基卤化物 (II) 和元素硫组成的悬浮液中。离子型硫化物 (III) 可连续或不连续地加入。

硫可以固体形式加入，例如市售的硫磺粉末，或者以颗粒或熔体形式加入。

为促进反应的进程，硫可以细粉末的形式加入，例如经研磨的细粉末，或者小滴或经微粉化的熔体的形式。

作为有机溶剂，原则上可以使用离子型硫化物 (III) 至少部分溶解于其中但不与有机甲硅烷基烷基卤化物 (II) 反应的所有极性溶剂。

优选使用的有机溶剂是具有 1—8 个碳原子的直链或支链醇，例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇，或者具有 5—8 个碳原子的环烷基醇，苯酚或苄醇。

为避免转酯化反应，可更有利地使用分别相应于基团 R^1 、 R^2 和 R^3 的醇。任选地，也可有利地使用这些醇的混合物，例如在化合物 (II) 中存在不同的烷氧基 R^1 、 R^2 和 R^3 时。

各反应物之间的相互摩尔比可根据以下因素来调节：待制备的有机

甲硅烷基烷基多硫烷 (I) 中所需要的平均硫键长度、以及在最终产品中存在的有机甲硅烷基卤化物 (II) 的残留量。因此，式 (III) 的离子型硫化物与元素硫的摩尔比控制最终产品中的平均多硫烷链长。对于根据本发明的方法，离子型硫化物：硫的摩尔比可以至少是 1：0.1，优选为 1：0.8—1：5.2。

离子型硫化物与有机甲硅烷基烷基卤化物的摩尔比决定最终产物中起始物的残留量。对于根据本发明的方法，离子型硫化物与有机甲硅烷基烷基卤化物的比例可以为 1：1—1：3，优选的比例是 1：1.5—1：2.2。

反应可在隔绝空气和水（湿气）的条件下进行，以抑制或者大大避免副产物的形成。在此方面，是否外部加热或者单靠放热反应所产生的热量加热反应混合物以达到反应温度，对于本发明的方法不是重要的。可在室温—200℃的温度下进行，优选的温度是 40℃—所用溶剂的沸点温度。反应可在减压、常压、或者略微过压的压力下进行。

根据本发明制备的有机硅烷多硫化物的优点在于，与已知的有机硅烷多硫化物相比，其带有更少的颜色，而且令人不愉快的气味也更小。

实施例

对比例 1

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

使 17.8 kg 实际上无水的硫化钠与 190 L 乙醇混合，然后添加在 500 L 容量的搪瓷反应器中。接着通过细喷嘴添加熔体形式的硫 13.85 kg。将该混合物加热至 50℃，然后在 10 分钟内计量加入 190 L 的 3-氯丙基三

乙氧基硅烷。由于放热反应，反应器内部的温度升高至 74℃。在该温度下进一步加入 4.45 kg 实际上无水的硫化钠。再添加 3 份硫化钠，其间隔为 5 分钟，反应器内部的温度升高至 82℃。添加硫化钠完毕后，在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，在冷却混合物后分离沉淀出的氯化钠。真空蒸发反应混合物，得到黄色产物，然后更换细过滤器。HPLC 分析证实产物的存在，其平均多硫烷链长为 2。

实施例 1

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在包含于对比例 1 的反应器内的 190 L 乙醇和 190 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷的混合物中，通过细喷嘴计量加入 13.85 kg 的硫熔体。然后加入 17.8 kg 实际上无水的硫化钠，由于反应放热，反应器内部的温度升高至 60℃。由该温度开始以 5 分钟的间隔再加入 4 份硫化钠，每份为 4.45 kg。反应器内部的温度进一步升高至 82℃。硫化钠添加完毕后，在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实存在多硫烷，其平均链长为 2。

实施例 2

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇，然后加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。通过细喷嘴在所得混合物中计量加入 13.85 kg 的硫熔

体。然后加入 17.8 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 60℃。由该温度开始以 5 分钟的间隔再加入 4 份硫化钠，每份为 4.45 kg。反应器内部的温度由此升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实存在多硫烷混合物，其平均链长为 2。

实施例 3

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷，然后加入 129 L 乙醇。通过细喷嘴在所得混合物中计量加入 13.85 kg 的硫熔体。然后加入 17.8 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 60℃。由该温度开始以 5 分钟的间隔再加入 4 份硫化钠，每份为 4.45 kg。反应器内部的温度由此升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 2。

实施例 4

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇。通过细喷嘴计量加入 13.85 kg 的硫熔体，然后在所得混合物中加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。

然后加入 17.8 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 60℃。由该温度开始以 5 分钟的间隔再加入 4 份硫化钠，每份为 4.45 kg。反应器内部的温度由此升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 2。

实施例 5

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。通过细喷嘴计量加入 13.85 kg 的硫熔体，然后在所得混合物中加入 129 L 乙醇。然后加入 17.8 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 60℃。由该温度开始以 5 分钟的间隔再加入 4 份硫化钠，每份为 4.45 kg。反应器内部的温度由此升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 2。

实施例 6

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇和 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷的混合物。计量加入 13.85 kg 的硫颗粒。然后加入 17.8 kg 实际上

无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 60℃。由该温度开始以 5 分钟的间隔再加入 4 份硫化钠，每份为 4.45 kg。反应器内部的温度由此升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 2。

实施例 7

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇，然后加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在所得混合物中计量加入 13.85 kg 的硫颗粒。然后加入 17.8 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 60℃。由该温度开始以 5 分钟的间隔再加入 4 份硫化钠，每份为 4.45 kg。反应器内部的温度由此升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 2。

实施例 8

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷，然后加入 129 L 乙醇。在所得混合物中计量加入 13.85 kg 的硫颗粒。然后加入 17.8 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升

高至 60℃。由该温度开始以 5 分钟的间隔再加入 4 份硫化钠，每份为 4.45 kg。反应器内部的温度由此升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 2。

实施例 9

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇，然后计量加入 13.85 kg 的硫颗粒。在所得混合物中加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。然后加入 17.8 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 60℃。由该温度开始以 5 分钟的间隔再加入 4 份硫化钠，每份为 4.45 kg。反应器内部的温度由此升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 2。

实施例 10

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。计量加入 13.85 kg 的硫颗粒。在该混合物中加入 129 L 乙醇，然后加入 17.8 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 60℃。

由该温度开始以 5 分钟的间隔再加入 4 份硫化钠，每份为 4.45 kg。反应器内部的温度由此升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下存在多硫烷混合物，其平均链长为 2。

实施例 11

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇和 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷的混合物。计量加入 13.85 kg 的硫粉末。然后加入 17.8 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 60℃。由该温度开始以 5 分钟的间隔再加入 4 份硫化钠，每份为 4.45 kg。反应器内部的温度由此升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 2。

实施例 12

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇，然后加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在所得混合物中计量加入 13.85 kg 的硫粉末。然后加入 17.8 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 60℃。由该温度开始以 5 分钟的间隔再加入 4 份硫化钠，每份为 4.45 kg。反应器内部的温度由此升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合

物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 2。

实施例 13

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷，然后加入 129 L 乙醇。在所得混合物中计量加入 13.85 kg 的硫粉末。然后加入 17.8 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 60℃。由该温度开始以 5 分钟的间隔再加入 4 份硫化钠，每份为 4.45 kg。反应器内部的温度由此升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 2。

实施例 14

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇，然后计量加入 13.85 kg 的硫粉末。在所得混合物中加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。然后加入 17.8 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 60℃。由该温度开始以 5 分钟的间隔再加入 4 份硫化钠，每份为 4.45 kg。反应器内部的温度由此升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合

物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 2。

实施例 15

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。计量加入 13.85 kg 的硫粉末。在该混合物中加入 129 L 乙醇，然后加入 17.8 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 60℃。由该温度开始以 5 分钟的间隔再加入 4 份硫化钠，每份为 4.45 kg。反应器内部的温度由此升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下存在多硫烷混合物，其平均链长为 2。

实施例 16

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇和 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷的混合物。通过细喷嘴计量加入 13.85 kg 的硫熔体。然后加入 35.6 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 2，但该混合物含有高含量的单

硫烷。

实施例 17

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇和 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷的混合物。计量加入 13.85 kg 的硫颗粒。然后加入 35.6 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 2，但该混合物含有高含量的单硫烷。

实施例 18

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇和 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷的混合物。计量加入 13.85 kg 的硫粉末。然后加入 35.6 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 82℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到几乎为水白色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 2，但该混合物含有高含量的单硫烷。

对比例 2

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

将 23 kg 实际上无水的硫化钠溶解在 125 L 乙醇中，然后放入对比例的反应器中。通过细喷嘴加入 28.4 kg 的硫熔体。将混合物加热至 55 °C，然后在该温度下于 50 分钟的时间内计量加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。反应器内部的温度由于反应放热升高至 77°C。在 82—83°C 下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。分离沉淀出的氯化钠。真空蒸发反应混合物后，得到桔黄色产物，然后更换细过滤器。HPLC 分析证实产物的存在，其平均多硫烷链长为 4。

实施例 19

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

通过细喷嘴将 28.4 kg 的硫熔体计量加入至 129 L 乙醇和 129 L 3-氯丙基三乙氧基硅烷的混合物中，该混合物包含在对比例 1 的反应器中。然后加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠，反应器内部的温度由于反应放热升高至 83°C。在 82—83°C 下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述对反应混合物进行处理。得到黄色产物。HPLC 分析证实多硫烷混合物的存在，其平均链长为 4。

实施例 20

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇。在其中加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在所得混合物中通过细喷嘴计量加入 28.4 kg 的硫熔体。然后加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部

的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 21

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在其中加入 129 L 乙醇。在所得混合物中通过细喷嘴计量加入 28.4 kg 的硫熔体。然后加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 22

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇。在其中通过细喷嘴计量加入 28.4 kg 的硫熔体。在所得混合物中加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。然后加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 23

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在其中通过细喷嘴计量加入 28.4 kg 的硫熔体。在所得混合物中加入 129 L 乙醇。然后加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 24

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇。在其中加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在所得混合物中计量加入 28.4 kg 的硫颗粒。然后加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 25

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在其中加入 129 L 乙醇。在所得混合物中计量加入 28.4 kg 的硫颗粒。然后

加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 26

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇。在其中计量加入 28.4 kg 的硫颗粒。在所得混合物中加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。然后加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 27

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在其中计量加入 28.4 kg 的硫颗粒。在所得混合物中加入 129 L 乙醇。然后加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 28

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇。在其中加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在所得混合物中计量加入 28.4 kg 的硫粉末。然后加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 29

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在其中加入 129 L 乙醇。在所得混合物中计量加入 28.4 kg 的硫粉末。然后加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 30

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇。在其中计量加入 28.4 kg 的

硫粉末。在所得混合物中加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。然后加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 31

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在其中计量加入 28.4 kg 的硫粉末。在所得混合物中加入 129 L 乙醇。然后加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 32

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

通过细喷嘴将 28.4 kg 的硫熔体计量加入至 129 L 乙醇和 129 L 3-氯丙基三乙氧基硅烷的混合物中，该混合物包含在对比例 1 的反应器中。然后以 7 分钟的间隔分 10 等份总共加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。反应器内部的温度由于反应放热升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述对反应混合物进行处理。

得到黄色产物。HPLC 分析证实多硫烷混合物的存在，其平均链长为 4。

实施例 33

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇。在其中加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在所得混合物中通过细喷嘴计量加入 28.4 kg 的硫熔体。然后以 7 分钟的间隔分 10 等份总共加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 34

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在其中加入 129 L 乙醇。在所得混合物中通过细喷嘴计量加入 28.4 kg 的硫熔体。然后以 7 分钟的间隔分 10 等份总共加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 35

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇。在其中通过细喷嘴计量加入 28.4 kg 的硫熔体。在所得混合物中加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。然后以 7 分钟的间隔分 10 等份总共加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 36

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在其中通过细喷嘴计量加入 28.4 kg 的硫熔体。在所得混合物中加入 129 L 乙醇。然后以 7 分钟的间隔分 10 等份总共加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 37

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

将 28.4 kg 的硫颗粒计量加入至 129 L 乙醇和 129 L 3-氯丙基三乙氧基硅烷的混合物中，该混合物包含在对比例 1 的反应器中。然后以 7 分钟的间隔分 10 等份总共加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。反应器内部的温度由于反应放热升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述对反应混合物进行处理。得到黄色产物。HPLC 分析证实多硫烷混合物的存在，其平均链长为 4。

实施例 38

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇。在其中加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在所得混合物中计量加入 28.4 kg 的硫颗粒。然后以 7 分钟的间隔分 10 等份总共加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 39

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在其中加入 129 L 乙醇。在所得混合物中计量加入 28.4 kg 的硫颗粒。然后以 7 分钟的间隔分 10 等份总共加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混

合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 40

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇。在其中计量加入 28.4 kg 的硫颗粒。在所得混合物中加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。然后以 7 分钟的间隔分 10 等份总共加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 41

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在其中计量加入 28.4 kg 的硫颗粒。在所得混合物中加入 129 L 乙醇。然后以 7 分钟的间隔分 10 等份总共加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长的

为 4。

实施例 42

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

将 28.4 kg 的硫粉末计量加入至 129 L 乙醇和 129 L 3-氯丙基三乙氧基硅烷的混合物中，该混合物包含在对比例 1 的反应器中。然后以 7 分钟的间隔分 10 等份总共加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。反应器内部的温度由于反应放热升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述对反应混合物进行处理。得到黄色产物。HPLC 分析证实多硫烷混合物的存在，其平均链长为 4。

实施例 43

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇。在其中加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在所得混合物中计量加入 28.4 kg 的硫粉末。然后以 7 分钟的间隔分 10 等份总共加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 44

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在其中加入 129 L 乙醇。在所得混合物中计量加入 28.4 kg 的硫粉末。然后以 7 分钟的间隔分 10 等份总共加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 45

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 乙醇。在其中计量加入 28.4 kg 的硫粉末。在所得混合物中加入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。然后以 7 分钟的间隔分 10 等份总共加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。

实施例 46

制备二（三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫烷

在对比例 1 的反应器内放入 129 L 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷。在其中计量加入 28.4 kg 的硫粉末。在所得混合物中加入 129 L 乙醇。然后

以 7 分钟的间隔分 10 等份总共加入 23.0 kg 实际上无水的硫化钠。由于反应放热，反应器内部的温度升高至 83℃。在 82—83℃下再保持反应混合物 1.5 小时，然后冷却。如对比例 1 所述处理反应混合物。得到黄色的产物。HPLC 分析证实在此情况下也存在多硫烷混合物，其平均链长为 4。